

**Bibliographic Information**

**Secondary nonaqueous electrolyte lithium batteries with improved electrolytes.** Shimizu, Ryuichi; Adachi, Momoe. (Sony Corp., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1995), 11 pp. CODEN: JKXXAF JP 07302614 A2 19951114 Heisei. Patent written in Japanese. Application: JP 94-149899 19940630. Priority: JP 94-36056. CAN 124:122112 AN 1996:89297 CAPLUS (Copyright 2003 ACS)

**Patent Family Information**

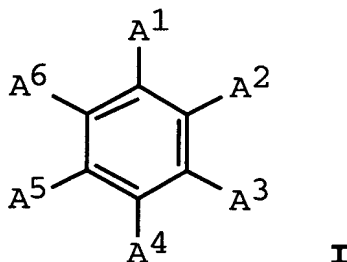
<u>Patent No.</u> <u>No.</u>	<u>Kind</u> <u>Date</u>	<u>Date</u>	<u>Application</u>
JP 07302614 1994-149899	A2 19940630	19951114	JP

Priority Application

JP 1994-36056	19940307
---------------	----------

**Abstract**

The batteries use an electrolyte contg. an org. compd., which has  $\pi$  orbitals, mol. wt.  $\leq 500$ , and a reversible redox potential more pos. than the fully charged battery cathode. The compd. is preferably benzene deriv. I, where A1, A2, A3, A4, A5, and A6 are H or electron donating substituents.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-302614

(43) 公開日 平成7年(1995)11月14日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 M 10/40

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平6-149899

(22) 出願日 平成6年(1994)6月30日

(31) 優先権主張番号 特願平6-36056

(32) 優先日 平6(1994)3月7日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 清水 竜一

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72) 発明者 足立 百恵

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小池 晃 (外2名)

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【構成】 非水電解液二次電池の化学的過充電保護手段として、分子量が500以下であり、二次電池の満充電時の正極電位よりも貴な電位に、可逆性酸化還元電位を有するような、 $\pi$ 電子軌道を持つ有機低分子化合物を用いる。

【効果】 エネルギー密度の高い4V以上の電圧のリチウム二次電池（非水電解液二次電池）の過充電保護を、低コストで、しかもエネルギー密度を低下させる保護装置なしに提供することができる。したがって、軽量にして高容量かつ長寿命の二次電池を安価に供給することができる。

1

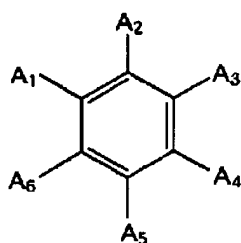
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 負極にリチウムを主体とする金属又はリチウムをドーブ・脱ドーブ可能な炭素材料を用い、正極にリチウムと遷移金属の複合酸化物を用いてなる非水電解液二次電池において、

非水電解液に、分子量が500以下であり、満充電時の正極電位よりも貴な電位に可逆性酸化還元電位を有するような、 $\pi$ 電子軌道をもつ有機化合物を含有することを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 有機化合物は、化1で表されるベンゼン類化合物であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

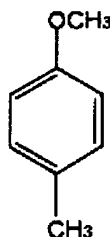
## 【化1】



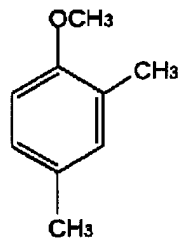
(但し、A1,A2,A3,A4,A5,A6はHまたは電子供与基を表す。)

【請求項3】 有機化合物は、化2～化9で表されるベンゼン類化合物であることを特徴とする請求項2記載の非水電解液二次電池。

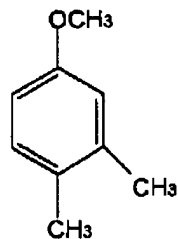
## 【化2】



## 【化3】

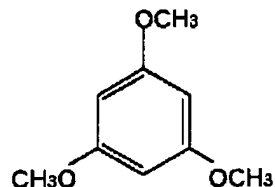


## 【化4】

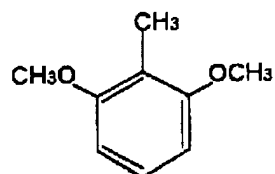


2

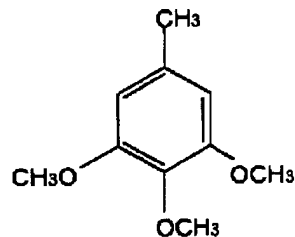
## 【化5】



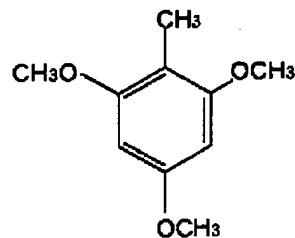
## 【化6】



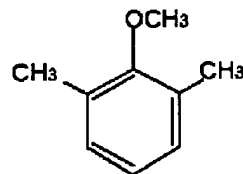
## 【化7】



## 【化8】



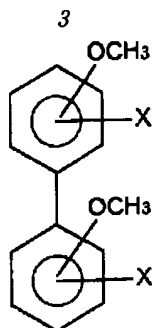
## 【化9】



【請求項4】 有機化合物は、化10で表されるビフェニル化合物であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

## 【化10】

50



(Xはハロゲン、Hのいずれかを表す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リチウムイオンの出入りにより起電力を得る非水電解液二次電池に関するものであり、いわゆるレドックスシャトルによる過充電防止技術に関するものである。

【0002】

【従来の技術】リチウム二次電池（非水電解液二次電池）において、安全性確保は最も重要な課題のひとつであり、中でも過充電保護は重要である。

【0003】例えば、ニッケル-カドミウム電池においては、充電電圧が上がると水の化学反応による充電エネルギーの消費による過充電防止機構が働くが、非水系であるリチウム二次電池では別の機構が必要になる。

【0004】リチウム二次電池における過充電防止機構としては、化学反応による方法と電子回路による方法が提案され、実用的には後者が主に採用されている。しかしながら、電子回路による方法では、コスト高になるばかりか、商品設計上、種々の制約が生ずることになる。

【0005】そこで、化学反応により過充電を防止する技術の開発が進められており、化学的過充電保護手段として、非水系においては適当な酸化還元試薬を電解液に添加する方法が試みられている。酸化還元試薬の反応の可逆性が良い場合には、正負極間を往復して過充電電流を消費する保護機構が成立する。

【0006】このような酸化還元試薬はレドックスシャトル等と呼ばれている。レドックスシャトルによってリチウム二次電池の安全装置を簡略化することは、電子回路式より低コストであり、また、安全装置による電池のエネルギー密度の低下がない等の利点がある。

【0007】上記レドックスシャトルのリチウム二次電池への適用の可能性は、3V級のリチウム二次電池に関しては既に報告されている。すなわち、3V級のリチウム二次電池に対しては、フェロセン類がレドックスシャトルとして有用であることが報告されている。（例えば特開平1-206571号公報）

【0008】しかしながら、フェロセン類は、酸化還元電位が対リチウムで3.1～3.5Vであるから、電池電圧が更に大きい電池には適用できない。例えば、4V

4

級の電池であるカーボン-LiCoO<sub>2</sub>型のリチウムイオン電池に対しては、対リチウムで4.0～4.5V程度の酸化還元電位を示す化合物が必要になる。

【0009】そこで、さらに検討が進められ、例えばFe(5-Cl-1,10-phenanthroline)<sub>2</sub>・X<sub>2</sub>、Ru(phenanthroline)<sub>2</sub>・X<sub>2</sub>（但し、式中のXはアニオン性分子である。）等の金属錯体やCe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>等のセリウム塩が、酸化還元電位が高く電気化学的にも安定であり、上記4V級のリチウムイオン二次電池にも適用可能な酸化還元試薬として提案されている。（特願平5-129493号明細書）

【0010】

【発明が解決しようとする課題】ところが、金属錯体は分子量及び一分子当たりの体積が大きいために、これを電解液に溶解する場合その濃度や拡散速度が限定され、しばしば過充電防止効果が十分に働かない問題が生じる。

【0011】例えば、過充電状態での反応が主としてリチウムイオンの反応である場合には、リチウムイオンは通常電解液中に約1モル/リットルなる濃度で溶解していることから、酸化還元試薬もこれに匹敵するモル濃度で電解液中に溶解させることが望ましい。

【0012】しかし、分子量の大きい金属錯体を電解液中に1モル/リットルの濃度で溶解させると、この金属錯体が電解液中で大きな体積を占め、電解液の粘度等の溶液物性に影響を及ぼす。その結果、リチウムイオン伝導度の低下を招来することからその濃度は自ずと制限される。

【0013】しかも上記金属錯体の中には1モルの占める体積が1リットルに達するものもあり、このような金属錯体ではそもそも1モル/リットルの溶液とすることは不可能である。

【0014】さらに、体積の大きな分子は、一般に拡散速度が遅いといった傾向があり、このように電解液中での濃度がリチウムイオンより低く、加えて拡散速度がリチウムイオンより遅い金属錯体は、リチウムイオンの過充電反応を十分に防止することは難しいと言える。

【0015】現状では、金属錯体以外の物質で酸化還元試薬（レドックスシャトル）に要求される緒特性をすべて満たすものは見いだされておらず、新しい酸化還元試薬（レドックスシャトル）の開発が切望されている。

【0016】そこで、本発明はこのような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、適正な酸化還元電位を有し、酸化種並びに還元種がともに化学的に安定であり、且つ電池系内での副反応によって電池性能を低下させることがなく、さらに電解液への溶解性が良好な酸化還元試薬を提供し、これにより安全性に優れエネルギー密度の高い非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するために、本発明の非水電解液二次電池は、負極にリチウムを主体とする金属又はリチウムをドーブ・脱ドーブ可能な炭素材料を用い、正極にリチウムと遷移金属の複合酸化物を用いてなる非水電解液二次電池において、非水電解液に、分子量が500以下であり、二次電池の満充電時の正極電位よりも貴な電位に可逆性酸化還元電位を有するような、 $\pi$ 電子軌道をもつ有機化合物を含有することを特徴とするものである。

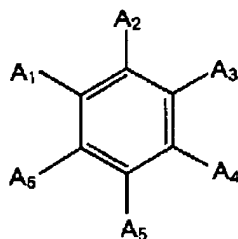
【0018】本発明では、非水電解液に、分子量が500以下であり、二次電池の満充電時の正極電位よりも貴な電位に、可逆性酸化還元電位を有するような、 $\pi$ 電子軌道をもつといった条件を満たす有機化合物を含有させる。

【0019】上記有機化合物は、過充電時に過充電電流を消費することで電池を保護する酸化還元試薬として用いるものであり、非水電解液に、一定の過充電電流を輸送するのに十分な濃度で溶解させる。

【0020】上記有機化合物は、具体的には炭素、水素、酸素、窒素、硫黄よりなる化学分子を基本骨格とする化合物で、分子量が500以下、より好ましくは200以下のものである。例えば、一般式化11で表される有機化合物が挙げられる。

【0021】

【化11】



(但し、A1,A2,A3,A4,A5,A6はHまたは電子供与基を表す。)

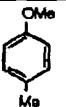
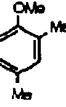
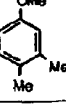
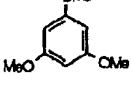
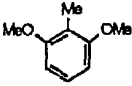
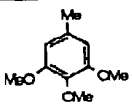
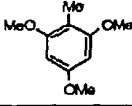
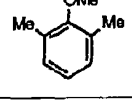
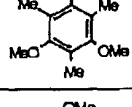
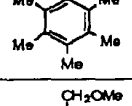
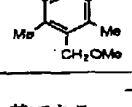
【0022】まず、この基本骨格であるベンゼンは、分子量が78であり、例えばメタロセン類、ポリピリジン錯体、セリウムイオン等の金属錯体型の分子に比べて分子量が小さく、分子体積も小さい。このことは、電解液中における占有体積が小さく拡散速度が速いことを意味しており、酸化還元試薬として有利な構造である。また、適当な高さの酸化還元電位を示し、且つ、化学的にも安定である。

【0023】ここで、置換基の選択は、分子の $\pi$ 電子軌道エネルギーに基づく酸化還元反応電位及び電池の作用電圧範囲に基づいて、主として置換基の電子吸引性あるいは電子供与性を考慮することにより行われる。酸化還元電位は分子の基本骨格によって大まかに決定されるが、実際の電池系における電解液により数百mV程度の上下があるため、より微妙な反応電位の調節が必要となる。有機化合物において、多くの場合に電子吸引性の置換基は酸化還元電位を上げ、電子供与性の置換基は酸化還元電位を下げることで知られており、かつ複数の置換基の効果にはしばしば加成性が成り立つ。また、多くの有機化合物の合成法が知られており、好ましい置換基を有する有機化合物は比較的容易に得られる。

【0024】そこで、置換基の選択によって、適当な酸化還元電位の化合物を得ることができる。例えば、負極をリチウムをドーブ・脱ドーブ可能な炭素材料とし、正極をリチウム複合酸化物である $\text{LiCoO}_2$ としたカーボン- $\text{LiCoO}_2$ 型のリチウムイオン二次電池において、特に好ましい有機化合物は、電解液への溶解性に優れることから、例えば、表1に構造式を示したアルコキシ基などの極性基を少なくともひとつ有するベンゼン類である。なお、表1には、ベンゼン類の構造式とともに組成式、分子量も併せて示した。

【0025】

【表1】

No	構造式	化合物名	組成式	分子量
1		4-Methylanisole	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	122.2
2		2,4-Dimethylanisole	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O	136.2
3		3,4-Dimethylanisole	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O	136.2
4		1,3,5-Trimethoxybenzene	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	168.2
5		2,6-Dimethoxytoluene	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	152.2
6		3,4,5-Trimethoxytoluene	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	182.2
7		2,4,6-Trimethoxytoluene	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	182.2
8		2,6-Dimethylanisole	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O	136.2
9		1,3,5-Methyl-2,4,6-methoxybenzene	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	210.3
10		2,3,4,5,6-Pentamethylanisole	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O	178.3
11		2,3,5,6-Tetramethyl-p-xylene-α,α'-diol dimethyl ether	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	222.3

【0026】但し、表中、MeはCH<sub>3</sub>基である。

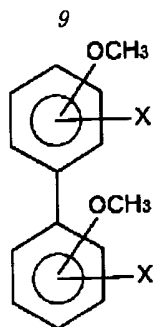
【0027】ここで、酸化還元試薬となる有機化合物としては、環状芳香族分子、中でも上述したベンゼン類などが、酸化還元電位、化学的安定性の点で好ましいと言えるが、これに限定されるものではない。

【0028】また、置換基としては、アルキル基、フェニル基、ジアルキルアミノ基、フェノキシ基、フェニル基、アルキルフェニル基、アルコキシフェニル基、アミノフェニル基、ジアルキルアミノフ

エニル基、ヒドロキシル基、ビニル基から選ばれる電子供与基が電位調整上好ましいが、これらに制限されない。例えば、化12で表されるジメトキシビフェニルあるいはジメトキシビフェニルにC1、F等のハロゲン元素を導入した誘導体を用いるようにしても良い。

【0029】

【化12】



10

\*【0030】さらに、Hと同程度の電子供与性を有する置換基を含んでいても、一部に電子吸引基を含んでいても電位が上記条件を満たせば構わない。例えば、電子吸引基ないしHと同程度の電子供与性を有する置換基としては、フルオロ基、クロロ基、プロモ基、ヨード基、チオール基、メチルチオ基、トリメチルシリル基等が挙げられる。

【0031】したがって、例えば表2に構造式を示したベンゼン類も上記酸化還元試薬として使用可能である。

10

【0032】

(Xはハロゲン、Hのいずれかを表す。)

\*

【表2】

No	構造式	化合物名	組式	分子量
12		N,N,2,4,6-Pentamethylaniline	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> N	163.3
13		Tris(4-bromophenyl)amine N	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> Br <sub>3</sub>	482.0
14		4-Phenylmorpholine	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> NO	163.2
15		Hexamethylbenzene	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub>	162.3
16		Pentamethylbenzene	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub>	148.2
17		Hexafluorobenzene	C <sub>6</sub> F <sub>6</sub>	186.1
18		1,4-Dichloro-2,3,5,6-tetramethylbenzene	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub>	203.1
19		2,3,4,5,6-Pentafluoroanisole	C <sub>7</sub> H <sub>3</sub> F <sub>5</sub> O	198.1
20		2,3,5,6-Tetrafluoro-p-xylene	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> F <sub>4</sub>	178.1
21		1,3,5-trifluoro-2,4,6-trimethoxybenzene	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> F <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	222.2

【0033】但し、表中、MeはCH<sub>3</sub>基である。

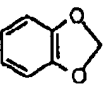
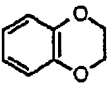
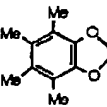
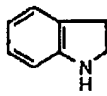
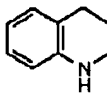
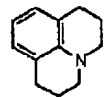
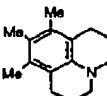
50 【0034】さらに、二つ乃至それ以上のアルキル基や

アルコキシ基などの置換基が環状に結合していても良い。環状結合した置換基を有するベンゼン類としては例えば表3に構造式を示したものが挙げられる。

\*【0035】

【表3】

\*

No	構造式	化合物名	組成式	分子量
22		1,3-Benzodioxole	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	122.1
23		1,4-Benzodioxan	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	136.2
24		3,4,5,6-Tetramethyl-1,2-(methylenedioxy)benzene	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	178.2
25		Indoline	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> N	119.2
26		1,2,3,4-Tetrahydroquinoline	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> N	133.2
27		Julolidine	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> N	173.3
28		Trimethyljulolidine	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> N	215.3

【0036】但し、表中、MeはCH<sub>3</sub>基である。

【0037】このようなπ電子軌道を有する有機化合物は、酸化還元電位が適当な高さにあり、また、レドックスシャトルに要求される他の性質にも優れていることが確認されている。すなわち、電解液への溶解度が良好であり、酸化種並びに還元種が共に化学的に安定であって、しかも、電池系内での副反応で電池性能を低下させることがない。

【0038】

【作用】レドックスシャトルにおいては、試薬の酸化種及び還元種が共に化学的に安定である必要がある。

【0039】遷移金属は、d軌道あるいはf軌道の状態により複数の安定な酸化還元状態を有するため、適当な配位子や溶媒と分子で酸化還元電位を制御することで、レドックスシャトルとして好適なものが得られる。しかし、その反面、複数あるいは大型の配位子によって、中心金属の軌道を取り囲む必要があるため、分子が不必要に大きくなることが避けられない。

【0040】これに対して、有機化合物は、一般に分子量を小さく抑えて多様な機能を持たせることができる。

ところが、有機化合物は、一般に酸化乃至還元によって活性な不対電子を生じ化学的に不安定になり易い。

【0041】すなわち、有機化合物の二原子間の共有結合は、原則として、対をなした二電子によってひとつの一重結合を形成する。従って、有機化合物を酸化乃至還元して、有機化合物の結合の電子系より1電子を取り去るか加えるかすると、有機化合物内に不対電子を生じる。この不対電子は、当該有機化合物の分解か、他の分子と新たな結合を形成することにより、安定化される。換言すれば、有機化合物において不対電子を有する状態は原則として不安定である。

【0042】しかしながら、不対電子が芳香族のπ軌道のような非局在化した軌道に存在し、分子内の二個以上の原子上に広がっている場合には、不対電子を有していても有機化合物は比較的安定に存在し得る。但し、有機化合物の基本骨格の酸化還元電位は、不対電子の広がりや程度と軌道の対称性によりおよそ決まるので、軌道の広がりが大き過ぎると、酸化還元電位が不適当となり、また分子量も大きくなるので好ましくない。このような点を考慮すると、ベンゼン環のような比較的分子量の小



さい芳香環を基本骨格とする有機化合物がレドックスシャトルとして適当である。

【0043】さらに、不対電子の密度の高い反応活性点が立体障害により他の分子の攻撃から保護されていれば、不対電子を有する有機化合物はより安定になる。

【0044】なお、過充電保護の観点からは、電池に添加した有機分子が酸化乃至還元された後、副反応により分解又は二量化乃至多量化（高分子化）し、電極と吸着乃至反応して電池反応を阻害することは、この一連の反応が過充電時において添加した有機化合物のうち一部についてのみ起こる限りは、過充電反応を阻害することになるので好ましいことが多い。

【0045】以上の点を留意して、レドックスシャトルに必要な双安定性を有するように分子設計することにより、有機化合物は優れた化学的過充電防止手段となる。

#### 【0046】

【実施例】以下、本発明を具体的な実験結果に基づいて詳細に説明する。なお、以下の実施例1～実施例3及び比較例1、比較例2においては標準容量1000mAhの筒型カーボン-LiCoO<sub>2</sub>型二次電池を作製し、実施例4及び比較例3においてはコイン型金属リチウム-LiCoO<sub>2</sub>型二次電池を作製し、それぞれについて標準的な充放電サイクリング装置を用いて特性を評価した。

#### 【0047】実施例1

前記筒型カーボン-LiCoO<sub>2</sub>二次電池の製造におい\*

\*て、約5gの電解液（1.0MLiPF<sub>6</sub>炭酸プロピレン-炭酸ジエチル1:1溶液）に対し、0.25Mの濃度で2,4-ジメチルアニソールを溶解させ、電池に注入し封口した。

【0048】この電池に充放電サイクル試験を0.75mA/cm<sup>2</sup>の定電流で、4.1～2.5Vの間で室温にて行った。初期容量は、正極の理論容量の約85%であり、100サイクル後の容量は、正極の理論容量の約75%であった。次に、同様に製作した電池の充放電を3サイクル行った後、上限電圧を4.8Vに設定し、0.4mA/cm<sup>2</sup>の定電流で過充電した。

【0049】図1から明らかなように、電池電圧約4.35Vで電池電圧は一定に保持された。電圧の保持された間の過充電電気量は2,4-ジメチルアニソールの電子酸化に対応する量の20倍を越えていた。

#### 【0050】実施例2

表4に示す一連のベンゼン誘導体を、実施例1と同組成の電解液約5gに対し1Mの濃度で溶解させ、電池に注入し封口した。このように製作した電池に、上限電圧を4.8Vに設定し、0.4mA/cm<sup>2</sup>の定電流で充電及び過充電した。

【0051】その結果、電池電圧は表4に示す電圧値で一定となった。

#### 【0052】

#### 【表4】

No.	試薬	電池電圧[V]
1	4-Methoxytoluene	4.72
2	2,4-Dimethylanisol	4.35
3	3,4-Dimethylanisol	4.64
4	1,3,5-Trimethoxybenzene	4.42
5	2,6-Dimethoxytoluene	4.30
6	3,4,5-Trimethoxytoluene	4.45
7	2,4,6-Trimethoxytoluene	3.99
8	2,6-Dimethoxytoluene	4.24

#### 【0053】実施例3

表1、表2、表3に示す一連のベンゼン誘導体（No1～No28）の分子軌道を、分子力場法による構造最適化と拡張ヒュッケル法により計算し、最高被占準位のエネルギー（E<sub>HOMO</sub>）を求め、近似的な酸化還元電位（-

E<sub>HOMO</sub>-6.800）を計算した。その結果を表5に示す。但し、No29は、無置換ベンゼンについての値である。

#### 【0054】

#### 【表5】

No.	$E_{\text{ox}} [\text{eV}]$	$-E_{\text{ox}} - 6.800$
1	-11.710	4.910
2	-11.606	4.806
3	-11.653	4.853
4	-11.749	4.949
5	-11.651	4.851
6	-11.077	4.277
7	-11.402	4.602
8	-11.504	4.704
9	-11.350	4.550
10	-11.165	4.365
11	-11.168	4.368
12	-10.967	4.167
13	-10.495	3.695
14	-11.320	4.520
15	-11.458	4.658
16	-11.467	4.667
17	-11.731	4.931
18	-11.153	4.353
19	-11.304	4.504
20	-11.712	4.912
21	-11.157	4.357
22	-11.192	4.392
23	-11.183	4.383
24	-10.958	4.158
25	-11.123	4.323
26	-11.251	4.451
27	-11.007	4.207
28	-10.811	4.011
29	-12.497	5.697

【0055】計算結果は粗い近似であり、現実の分子の溶媒和の効果等を考慮していないために、実施例2で測定された実験結果との対応は完全ではないが、基本構造のベンゼンに対して電子供与基が酸化還元電位を下げる方向に働いていること、また複数の置換基の効果に加成性が見られることは明らかである。

#### 【0056】比較例1

2, 4-ジメチルアニソールを溶解していないこと以外は実施例1と同様の組成の電解液を、電池に注入し封口した。この電池に充放電を3サイクル行った後、上限電圧を4.8Vに設定し、0.4mA/cm<sup>2</sup>の定電流で過充電した。

【0057】その結果、電池電圧は、速やかに上昇し、約1.5Ahの過充電で4.8Vに達した。

#### 【0058】比較例2

まず、Fe(5-Cl-1, 10-phenanthroline)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>(分子量989.7)を、実施例1と同組成の電解液に0.2Mの濃度で溶解させようとしたが、半分の濃度でしか溶解させることができなかった。そこで、濃度を0.1Mに下げてFe(5-Cl-1, 10-phenanthroline)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>を電解液約5gに溶解させ、電池に注入し封口した。

【0059】この電池に、まず充放電を3サイクル行っ

た後、上限電圧を4.8Vに設定し、0.2mA/cm<sup>2</sup>の定電流で過充電した。その結果、電池電圧は約4.35Vで一定に保持された。次に、電流値を0.4mA/cm<sup>2</sup>に上げて定電流で過充電した。すると、電池電圧は速やかに上昇し、4.8Vにまで達した。

【0060】このことから、溶解濃度が低いFe(5-Cl-1, 10-phenanthroline)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>は、レドックスシャトルとして不十分であることがわかる。

#### 【0061】実施例4

本実施例では、図2に示すコイン型電池を作製した。このコイン型電池は、負極活物質1となる金属リチウムと、正極活物質2となるLiCoO<sub>2</sub>とを、ポリプロピレンからなる多孔質セパレータ3を介して、上缶4と下缶5とにそれぞれ収納し、これら上缶4及び下缶5を封口ガasket6を介してかしめ、一体成型してなるものである。電解液は、炭酸プロピレンと炭酸ジメチルとを1:1なる体積比で混合した混合溶媒に、LiPF<sub>6</sub>を1.0M、4, 4'-ジメトキシビフェニルを10mMなる濃度で溶解させたものである。この4, 4'-ジメトキシビフェニルは、CVによりリチウムの酸化還元電位に対して4.2V付近で可逆的な酸化還元反応が起こることが確認されている。なお、このコイン型セルの寸法は外径20mm、高さ2.5mmである。

## 【0062】比較例3

電解液を調製するに際して、4, 4'-ジメトキシビフェニルを溶解しないこと以外は実施例1と同様にしてコイン型電池を作製した。

【0063】以上の実施例4及び比較例3で作製された電池について、過充電条件で充放電を行いその電圧変化を調べた。なお、充放電は、まず150 $\mu$ Aで電池電圧が4.5Vになる定電流充電を行った後、4.5Vの定電圧で引き続き定電圧充電を一定時間行い、さらに150 $\mu$ Aで電池電圧が3.7Vになるまで放電を行うといったプロセスで行った。

【0064】このような充放電プロセスにおける電圧変化を図3に示す。

【0065】図3において、まず充電プロセスにおける電圧変化を見ると、実施例4の電池は比較例3の電池に比べて充電電流量に対する電圧上昇率が小さいことがわかる。これは実施例4の電池では、電解液に添加した4, 4'-ジメトキシビフェニルの酸化還元によって過充電電流が消費され、電圧上昇が抑えられているからである。

【0066】一方、放電プロセスを見ると、実施例4の電池では、早期に電池電圧が3.7Vまで降下し、放電容量は約140mAh/gであった。この放電容量は、標準セル（4, 4'-ジメトキシビフェニル無添加）に対して標準電圧4.2Vまで充電したときの放電容量と一致する。

【0067】これに対して、比較例3の電池では、電池電圧が3.7Vにまで降下する時点が実施例4の電池よりも遅れており、放電容量が上述の標準的な放電容量約140mAh/gよりも大きくなっていた。これは、充

10

20

30

【0068】以上の結果から、4, 4'-ジメトキシビフェニルは、過充電防止機構として有効であることがわかった。また、4, 4'-ジメトキシビフェニルを添加した電池の放電容量が標準的な放電容量と一致していることから、この4, 4'-ジメトキシビフェニルは電池容量に何ら悪影響を与えないことがわかった。

## 【0069】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明によれば、エネルギー密度の高い4V以上の電圧のリチウム二次電池（非水電解液二次電池）の過充電保護を低コストで、しかもエネルギー密度を低下させる保護装置なしに提供することができる。したがって、軽量にして高容量かつ長寿命の二次電池を安価に供給することができ、しかも電池の安全性や信頼性にすぐれていることから、広く、二次電池を必要とするポータブル機器、自動車用バッテリー、電気自動車、ロードレベリングなどの用途に使用することができ、その効果は非常に大きいものである。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】2, 4-ジメチルアニソールを添加したリチウム二次電池における充電電流量に対する電池電圧変化を示す特性図である。

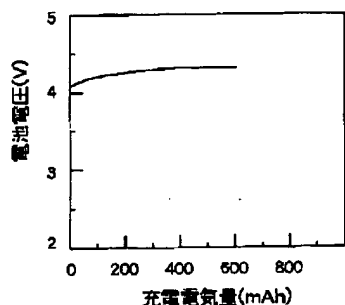
【図2】本発明を適用した電池の一構成例を示す断面図である。

【図3】4, 4'-ジメトキシビフェニルを添加した電池と無添加の電池について、充放電プロセスにおける電圧変化を比較して示す特性図である。

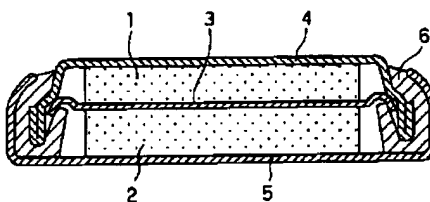
## 【符号の説明】

- 1 負極活物質
- 2 正極活物質
- 3 セパレータ

【図1】



【図2】



【図3】

